

ANTIBACTERIAL RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP10245495 (A)**Publication date:** 1998-09-14**Inventor(s):** TANASE MANABU; KATO HIDEKI**Applicant(s):** TOAGOSEI CO LTD**Classification:**

- international: **A01N25/10; A01N59/16; C08K3/22; C08K3/38; C08K5/10; C08K9/02; C08L101/00; C08K9/02; A01N25/10; A01N59/16; C08K3/00; C08K5/00; C08K9/00; C08L101/00; C08K9/00; (IPC1-7): C08L101/00; A01N25/10; A01N59/16; C08K3/22; C08K3/38; C08K5/10; C08K9/02**

- European:**Application number:** JP19970069049 19970306**Priority number(s):** JP19970069049 19970306**Abstract of JP 10245495 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antibacterial resin composition exhibiting excellent characteristic antibacterial activity originally possessed by an antibacterial agent even in the form of a molded article and having excellent thermal stability in processing by compounding a resin with a boric acid ester. **SOLUTION:** This composition contains (A) a silver-based inorganic antibacterial agent, (B) boric acid or a boric acid ester and preferably further (C) at least one kind of metal oxide selected from between zinc oxide and titanium dioxide. Preferably, the component B is orthoboric acid (H₃BO₃), etc., or a mono, di or triester of boric acid and an alcohol and its amount is about 0.005-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the resin.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-245495

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00
A 0 1 N 25/10		A 0 1 N 25/10
59/16		59/16 A
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22
3/38		3/38

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-69049	(71) 出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 3月6日	(72) 発明者	棚瀬 学 愛知県名古屋市区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	加藤 秀樹 愛知県名古屋市区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 抗菌性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】樹脂に銀系無機抗菌剤を含有させた組成物は勿論のこと、これを成形した成形物においても、抗菌剤が有する本来の優れた抗菌性を発揮させることができ、且つ加工時の熱安定性に優れた抗菌性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】銀系無機抗菌剤及びホウ酸若しくはホウ酸エステルを含有する抗菌性樹脂組成物、並びに酸化亜鉛及び二酸化チタンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を含有する前記抗菌性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】銀系無機抗菌剤及びホウ酸若しくはホウ酸エステルを含有することを特徴とする抗菌性樹脂組成物。

【請求項2】酸化亜鉛及び二酸化チタンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を含有することを特徴とする請求項1記載の抗菌性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は抗菌性樹脂組成物に関するものである。本発明の組成物は、加工時に変色が極めて少なく、本発明の組成物から、優れた抗菌効果を発揮する抗菌性樹脂成形体を容易に得ることができ、この成形体は防かび、防藻及び抗菌性を必要とされる各種プラスチック製品として有用である。

【0002】

【従来の技術】無機物質に銀イオンを担持させた銀系無機抗菌剤は、有機系抗菌剤と比較して安全性が高く、抗菌性を長期間持続でき、耐熱性が高いという特徴があるものとして従来から知られている。この銀系無機抗菌剤を種々の樹脂に配合して、繊維状、フィルム状又はベレット状等に加工し、抗菌性樹脂成形体を得ることが試みられている。しかし、銀系無機抗菌剤を配合した樹脂成形体は、加熱成形後に変色しやすいという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、樹脂に銀系無機抗菌剤を含有させた組成物が勿論のこと、これを成形した成形物においても、抗菌剤が有する本来の優れた抗菌性を発揮させることができ、且つ加工時の熱安定性に優れた抗菌性樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、銀系無機抗菌剤を含有する樹脂の変色防止するためには、樹脂にホウ酸若しくはホウ酸エステル類を配合することが極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、銀系無機抗菌剤及びホウ酸若しくはホウ酸エステルを含有することを特徴とする抗菌性樹脂組成物である。

【0005】以下、本発明について詳細に説明する。尚、以下の説明においてホウ酸とホウ酸エステルをホウ酸類と略称する。

○樹脂

本発明における樹脂は、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂のいずれでもよく、また複数の樹脂や樹脂とラバー等とのブレンド体、或いは各種単量体の共重合体からなる樹脂を用いることができる。好ましい樹脂として例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ

塩化ビニリデン、ポリスチレン、ABS、AS、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、シリコン、エポキシ、フェノール及び不飽和ポリエステル等がある。

【0006】○銀系無機抗菌剤

本発明における銀系無機抗菌剤は、銀イオンを無機物質に担持させたものであり、無機物質としてゼオライト、アルミノケイ酸塩、活性炭、アパタイト及び無機イオン交換体等がある。本発明における好ましい銀系無機抗菌剤は、無機イオン交換体の一種である燐酸ジルコニウムに銀イオンを担持させた、下式〔1〕で示される化合物（以下抗菌剤〔1〕と略称する）である。

$$\text{Ag}_a\text{A}_b\text{M}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad [1]$$

（Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、Mは4価金属イオンであり、 n は $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、 a 及び b はいずれも $a+b=1$ を満たす正数である。但し、 m はAの価数である。）

【0007】上記抗菌剤〔1〕は、結晶性化合物であり、各構成イオンが3次元網目状構造を形成している。上式〔1〕におけるAは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、好ましい具体例には、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属イオン又は水素イオンがあり、これらの中では、化合物の安定性及び安価に入手できる点から、リチウム、ナトリウム、アンモニウムイオン及び水素イオンが好ましいイオンである。

【0008】上式〔1〕におけるMは、4価金属イオンであり、好ましい具体例には、ジルコニウムイオン、チタンイオン又は錫イオンがあり、化合物の安全性を考慮すると、ジルコニウムイオン及びチタンイオンはより好ましく、特に好ましい4価金属イオンはジルコニウムイオンである。

【0009】抗菌剤〔1〕の好ましい具体例として、以下のものがある。

$$\begin{aligned} &\text{Ag}_{0.005}\text{Li}_{0.995}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \\ &\text{Ag}_{0.01}(\text{NH}_4)_{0.99}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \\ &\text{Ag}_{0.05}\text{Na}_{0.95}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \\ &\text{Ag}_{0.2}\text{K}_{0.8}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 \\ &\text{Ag}_{0.1}\text{H}_3\text{O}_{0.9}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \\ &\text{Ag}_{0.5}\text{Na}_{0.25}\text{H}_2\text{O}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \\ &\text{Ag}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \\ &\text{Ag}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Sn}_2(\text{PO}_4)_3 \end{aligned}$$

【0010】本発明の組成物及びこれを成形して得られる抗菌性樹脂成形体において、防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させるには、上式〔1〕における a の値は大き

い方がよいが、 α の値が0.001以上であれば、充分に防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させることができる。しかし、 α の値が0.01未満であると、防かび、抗菌性及び防藻性を長時間発揮させることが困難となる恐れがあるので、 α の値を0.01以上の値とすることが好ましい。又、経済性を考慮すると、 α の値は0.7以下が適当である。

【0011】銀系無機抗菌剤の好ましい配合割合は、樹脂100重量部（以下、単に部と略す）当たり0.01～10部である。0.01部より少ない樹脂組成物の抗菌性が不充分となる恐れがあり、一方10部より多く配合しても抗菌力の向上は殆どなく、寧ろ樹脂の物性を低下させる恐れがある。

【0012】本発明において、抗菌剤〔1〕と、後述する特定の金属酸化物を併用すると、本発明の樹脂組成物の抗菌性を更に高め、変色防止をより確実に行うことができる。

○金属酸化物

本発明において用いることができる好ましい金属酸化物は、酸化亜鉛及び二酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の化合物である。酸化亜鉛は、 ZnO の化学式で表され、亜鉛華とも呼ばれるものであり、天然物でも合成物でもよい。二酸化チタンは、天然物又は合成物の何れでもよく、又非晶質又は結晶質の何れであってもよい。二酸化チタンは、結晶系により、アナタース、ルチル及びブルカイトに分類されるが、本発明において、何れの結晶系のもので使用してもよく、工業的に容易に入手することから、アナタース及びルチルは好ましいものである。金属酸化物の粒子径、粒子の形状において特に制限はないが、樹脂への分散性を考慮すると、平均粒子径は10 μm 以下が好ましく、粒子の形状は針状より球状の方が好ましい。一般に白色顔料として使用されているものは使用可能である。

【0013】金属酸化物の好ましい配合割合は、本発明における銀系無機抗菌剤と金属酸化物の合計100重量部（以下単に部という）を基準として、金属酸化物が5～90部である。金属酸化物の配合割合が5部より少ないと、金属酸化物と抗菌剤〔1〕の共存による抗菌力の向上及び樹脂の変色防止効果を発揮させることが困難となる恐れがあり、金属酸化物が90部より多いと、抗菌剤〔1〕による抗菌効果を発揮させることが困難となる恐れがある。

【0014】また、十分な抗菌効果を発揮させるためには、銀系無機抗菌剤と金属酸化物の混合物における銀イオン濃度を0.1重量%以上とすることが好ましい。尚、金属酸化物を配合する場合、その配合量を銀系無機抗菌剤の配合量に加算した量が、上記の銀系無機抗菌剤の好ましい配合割合となるように調整すれば良い。

【0015】○ホウ酸類

本発明におけるホウ酸は、三酸化二ホウ素、又はその水

化により生じる酸素酸の総称であり、具体的化合物として、オルトホウ酸（ H_3BO_3 ）、メタホウ酸（ $HB(O_2)_2$ ）及び四ホウ酸（ $H_2B_4O_7$ ）等があり、これらの2種以上を併用することもできる。

【0016】本発明におけるホウ酸エステルは、ホウ酸とアルコールとのモノ、ジ又はトリエステルであり、アルコールは1個又は多価のアルコールである。好ましいホウ酸エステルとして、ホウ酸と脂肪族アルコールのモノ、ジ及びトリエステルがあり、好ましい脂肪族アルコールとして、炭素数1～30のアルキル基を有する1価のアルコールがあり、好ましいアルキル基の具体例として、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、オクタデシル基等がある。又、好ましいホウ酸エステルとして、特開平8-48839号公報の（0041）～（0057）の段落に記載された、多価アルコールを脂肪族とホウ酸でエステル化したホウ酸エステル（以下、ホウ酸多価アルコールエステルと略す）がある。

【0017】脂肪族には飽和脂肪族と不飽和脂肪族があり、好ましい飽和脂肪族は、炭素数が2～28の1価飽和脂肪族であり、好ましい具体例として、酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、2-エチルヘキシル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミスチリン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、パヘニン酸及びモンタン酸等があり、好ましい不飽和脂肪族は炭素数が3～28の1価不飽和脂肪族であり、好ましい具体例として、アクリル酸、オレフィン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸等がある。

【0018】好ましい多価アルコールは炭素数2～30の脂肪族多価アルコールであり、好ましい具体例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサレングリコール、ネオペンチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、オクタジオール等の2価アルコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン等の3価アルコール、エリスリトール、ペンタエリスリトール等の4価アルコール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール及びマンニトール等がある。

【0019】ホウ酸多価アルコールエステルは、例えば1価脂肪族と多価アルコールとからなる部分エステル化合物を製造後、部分エステル化合物における未反応水酸基と当量か或いは当量より多いホウ酸を反応させることによって容易に得られる。部分エステル化合物における未反応水酸基より多いホウ酸を反応させた場合、更に1個又は多価のアルコールを反応させることができる。

【0020】ホウ酸類の好ましい配合割合は、樹脂10

0部あたり0.005~10部、より好ましくは0.01~5部である。0.005部より少ないと、本発明の樹脂組成物における変色を十分に抑制できない恐れがあり、一方10部より多く配合しても変色防止効果の向上が殆ど無く、むしろ樹脂の物性を低下させる恐れがある。

【0021】○成形

本発明の組成物を用いて容易に抗菌性樹脂成形体を得ることができ、銀系無機抗菌剤、金属酸化物、ホウ酸類の各成分を、用いる樹脂の特性に合わせて適当な温度又は圧力で加熱しながら混合、混入又は混練り等の方法によって混合することができる。このようにして均一に混合した後、あらゆる公知の加工技術と機械を用いて種々の形態に成形することができる。具体的な成形方法の例としては、押し出し成形、トランスファー成形、射出成形、カレンダー加工、真空成形及び発泡成形等がある。

【0022】上記のようにして得られる抗菌性樹脂成形体は、極めて加工性に優れる上、樹脂加工時において変色することがなく、厳しい環境下においても長期間、防かび、抗菌性及び防汚性を保持するという、銀系無機抗菌剤に由来する優れた抗菌効果を発揮する。

【0023】○用途

本発明の組成物を用いて成形した抗菌性樹脂成形体は、防かび、防汚及び抗菌性を必要とする種々の分野で有効である。具体的な用途としては、例えば、パイプ、板をはじめとする各種成形品、床材、壁材、家具部材、配管、配管カバー類等の建材用途、フィルム、シート、ラップ類、合成皮革、電線用被覆材料、弱電関係では冷蔵庫、洗濯機、掃除機、扇風機、乾燥機、空調機、電気ボット、炊飯器、食器洗浄機、食器乾燥機、電子レンジ、ミキサー、VTR、テレビ、時計、カメラ、ステレオ、テープレコーダー、OA機器、電話機、FAX機器等、車両関係の内外装、雑貨関係では住宅部品、各種容器、スポーツ用品、日用品、浴用品、建材、光学機器及び食器等があり、また文具関係では、万年筆、シャープペンシル、ボールペン、消しゴム、クリップ、クリアケース及び紙等がある。

【0024】

【発明の実施の態様】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

【0025】

【実施例】

<参考例1> (抗菌剤【イ】の調製)

A型ゼオライト〔組成: $0.94\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.92\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\text{X} = 1 \sim 4$)〕を、硝酸銀の水溶液に添加し、室温で10時間攪拌した後、十分に水洗し、110℃で乾燥することにより抗菌剤【イ】を得た。得られた抗菌剤は平均粒径が2.6 μm の白色粉末である。

$0.04\text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.9\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 【イ】

【0026】<参考例2> (抗菌剤【ロ】の調製)

硫酸ジルコニウムの水溶液及びリン酸二水素アンモニウムの水溶液をジルコニウムとリンの比が2:3になるように混合することにより沈澱物を生じさせ、水酸化ナトリウムの水溶液を用いてpHを2に調整したのち、水熱状態で150℃、24時間加熱することにより結晶性リン酸ジルコニウムを得た。上記で得たリン酸塩系化合物を硝酸銀の水溶液に添加し、室温で4時間攪拌した後、充分水洗し、乾燥、粉砕することにより、下記の組成式で表され、Agの含有量が11重量%の抗菌剤【ロ】を得た。得られた抗菌剤は平均粒径が0.47 μm である白色粉末である。

$\text{Ag}_{0.5}\text{Na}_{0.1}\text{H}_{0.3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 【ロ】

【0027】<参考例3> (抗菌剤【ハ】の調製)

抗菌剤【ロ】30重量%と酸化亜鉛70重量%を小型粉砕機に入れて混合し、抗菌剤【ハ】を得た。

【0028】実施例1~4 (抗菌性ABS樹脂成形体の調製)

ABS樹脂(東レ株式会社製トヨラック100、以下ABS樹脂と略称する)に対して銀系無機抗菌剤、及びホウ酸類を下記表1の割合で配合し(表中の単位は全て部である)、これらを東洋精機製作所製ラブラストミルを用いて、240℃、5分にて均一に混合し、50tプレス成形機を用いて12cm×10cm×2mmのプレートを作製した。なお、以下の実施例及び比較例で作製したプレートの大きさは何れも12cm×10cm×2mmである。

【0029】実施例5~6 (抗菌性PVC樹脂成形体の調製)

東亜合成株式会社製PVC樹脂TS-700を用い、Sn系安定剤等を配合した硬質系PVCコンパウンド(以下PVC樹脂と略称する)に対して銀系無機抗菌剤、及びホウ酸類を下記表1の割合で配合し、混合温度を170℃とする以外は実施例1と同様の操作によりプレートを作製した。

【0030】比較例1

ABS樹脂のみを用いて実施例1と同様の操作によりプレートを作製した。

【0031】比較例2

ABS樹脂に対して抗菌剤【ハ】のみを添加した以外は、実施例1と同様の操作によりプレートを作製した。

【0032】比較例3

PVC樹脂のみを用いて、混合温度を170℃とした以外は実施例1と同様の操作によりプレートを作製した。

【0033】比較例4

PVC樹脂に対して抗菌剤【ロ】のみを添加し、混合温度を170℃とした以外は実施例1と同様の操作によりプレートを作製した。

【0034】上記の各実施例及び比較例で作製したプレートについて、色差計(日本電色工業株式会社製色彩色差計SZ-Σ80)を用いて色彩を測定し、ABS樹脂

成形体は比較例1と、PVC樹脂成形体は比較例3の色彩と比較することにより色差ΔEを求めた。その結果を下記表1に示す。

【0035】

【表1】

		添加剤の種類	／	添加量 (部)	色差ΔE
実施例	1	抗菌剤〔イ〕 オルトホウ酸	／ ／	1.0 0.5	4.6
	2	抗菌剤〔ロ〕 オルトホウ酸	／ ／	1.0 0.5	4.4
	3	抗菌剤〔ハ〕 オルトホウ酸	／ ／	1.0 0.5	3.5
	4	抗菌剤〔ハ〕 ホウ酸トリ-n-オクタデシル	／ ／	1.0 0.5	8.1
	5	抗菌剤〔ロ〕 オルトホウ酸	／ ／	1.0 0.5	1.5
	6	抗菌剤〔ロ〕 ホウ酸トリ-n-オクタデシル	／ ／	1.0 0.5	3.1
比較例	2	抗菌剤〔ハ〕	／	1.0	23.0
	4	抗菌剤〔ロ〕	／	1.0	15.8

【0036】試験例1（抗菌性試験）

実施例1～6及び比較例1～4で作製した各プレートの抗菌力を以下の方法により評価した。被検菌には大腸菌を用い、抗菌性プレートに3cm×3cmに切り、抗菌性プレート1枚当りの菌数が $1.0^5 \sim 1.0^8$ 個となるように菌液を表面に一様に接種し、27℃で保存した。保存開始から0時間後（初発菌数： 1.7×10^6 ）及び3時間保存した後に、菌数測定用培地（SCDLP液体培地）で抗菌性プレート上の生菌を洗い出し、この洗液を試験液とした。この試験液について、菌数測定用培地を用いる混釈平板培養法（37℃、2日間）により生菌数を測定して抗菌性プレートの3cm×3cm当りの生菌数に換算した。上記のようにして得られた抗菌性試験の結果を下記表2に示した。なお、抗菌性プレートを用いずに同様の操作を行った所、生菌数は 2.0×10^6 であった。

【0037】

【表2】

実施例	生菌数	比較例	生菌数
1	1×10^2	1	3.0×10^4
2	$< 10^2$	2	1×10^2
3	$< 10^2$	3	8.2×10^3
4	1×10^2	4	$< 10^2$
5	$< 10^2$		
6	$< 10^2$		

【0038】

【発明の効果】本発明の組成物は、それ自体は勿論のこと、これを成形した成形物においても、銀系無機抗菌剤が有する本来の優れた抗菌性、防かび性及び防藻性を発揮させることができ、且つ高温に加熱されることに起因する変色を効果的に防止することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶C08K 5/10
9/02

識別記号

FI

C08K 5/10
9/02